繊維学会誌

昭和43年2月 第24巻 第2号 (通巻第266号)

報 文

(昭和42年6月26日受理)

ポリエチレン溶液から定常流動下で析出する繊維,
フィルムの構造と2, 3の性質

加藤 宗和・松元 孝子
東京工業大学 江原 勝夫・中川 英昭
河合 徹・前田 弘邦

THE TEXTURE AND A FEW PROPERTIES OF FIBERS AND FILMS
GROWN FROM POLYETHYLENE SOLUTIONS IN STEADY STATE
FLOW.

By Muneazu Kaiō, Takako Matsumoto, Katsuo Ehara, Hideaki Nakagawa,
Tōru Kawai and Hirokuni Maeda

(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Ōokayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

Crystallization of polyethylene from solution was studied under shear strain. Making use of a rotational viscometer, a steady state flow of the solution was achieved. The crystals grown from solution under shear strain exhibited entirely the same features as those grown under no shear strain (the single crystals usually observed). Namely, the molecular orientation in the solution facilitates crystallization but does not affect the morphology of the resultant crystals. It was found, however, that fibers were produced from 0.1% solutions and films from 1% solutions, both having grown from a few points on the rotating inner cylinder of the viscometer. These films consist of fibers which are similar to those grown from the 0.1% solutions. Electron microscopy revealed that the lamellae were piled up along the direction of the shear and aligned perpendicularly to the shearing direction. It is concluded that this sort of texture would be nothing but a quite general texture obtained when crystallization takes place under molecular orientation. It is suggested that this texture results from a bi-components crystallization where some polymer molecules crystallize first into the extended form and then the other molecules deposit into the chain folded lamellae on the substrate of the extended chain crystals. In order to confirm this assumption, measurements of DSC thermograms, specific heat, mechanical $\tan \delta$ and the tensile moduli from the velocity of the propagation of a pulse along the fibers were made for the fibers and the films grown from the solution. All the results showed a rather low crystallinity and low melting temperature of the fibers and films. In the DSC thermograms, moreover, no distinct peak was observed at the temperatures corresponding to the extended chain crystals. Also from the morphological studies no evidence has been observed on the bi-component crystallization in question. It was postulated that fibrillar structures observed did not exist when the crystallization took place but were produced by mechanical deformation of the lamellae, which occurs after the precipitation of fibers and films.

(Received June 26, 1967)

1. 緒 言

結晶性高分子の結晶化の際の条件と生成した結晶の微細構造との関係を明確にすることは、微細構造の究明のためばかりでなく工業的にも繊維、フィルムなどの製造条件と製品の品質とを微細構造を介して結びつける意味で重要なことである。例を合成繊維の熔融紡糸にとると、紡糸、延伸熱処理の工程を経て繊維として必要な結晶性、分子配向をもたせるわけであるが、紡糸工程においては配向と結晶化を同時に与え、延伸工程では分子配向を与える際に結晶化を伴う場合もあるといったように、結晶化の際に何らから変形を伴うことが多い。このような生成過程と生成する微細構造の複雑さを考えると、まず分子配向が結晶化にどのような影響を及ぼすかを系統的に研究する必要があると思われる。

無配向下での高分子の結晶化の本質は折りたたみ型結晶化であることは明らかであるが、熔融状態で何らかの分子配向を保たせた場合、分子間結晶が促進され、房状ミセル構造に見るような束状結晶が生成する可能性がある。このような分子配向下での結晶化については、架橋ポリエチレンを用いた Stein ら¹⁾と同様な実験をわれわれがより系統的に検討し、かなりの高配向度まで依然として折りたたみ型結晶であることを明かにした²⁾。架橋の影響を除いた純粋な分子配向下での結晶化の実験も行なつたが、いずれの場合もラメラ状結晶が得られることが明らかとなつた³⁾。われわれは回転粘度計を用いて定常流動条件下でポリエチレンの溶液からの分子配向下の結晶化を試み、回転する内円筒から繊維あるいはフィルムが析出することを見出したが、繊維学会(1966年5月)発表前に Pennings ら⁴⁾の論文に接した。Pennings らは1%および5%ポリエチレン溶液を強くかくはんし、かくはん器のまわりにポリエチレンが、繊維状に生成することを見出し、その微細構造を電子顕微鏡によつて観察している。その微細構造はここに報告するものと類似しているが、彼らの結晶化は溶液のかくはんによるもので、また分子配向の程度も明確ではないので、回転粘度計を用いて定常状態で流動下での結晶化を行なつた本実験のほうが実験条件をはつきり規定し得る意味で定量的であり再現性もよいと思われるので、報告する価値はあると考えたわけである。本法の利点はまた、試料調製の結晶化過程で粘度を測定することによつて結晶化の進行を同時に追求できることである。その後 Keller⁵⁾は Pennings らの試料を用いてより詳細な電子顕微鏡観察を行ない、Pennings らのリボン状結晶(文献5の図3)について中心部が分子の伸びきつた分子間結晶であることからまずこのような extended chain の結晶化が起こ

Fig. 1. Diagram of the cell of the rotational viscometer used for crystallization from solutions.

り、それを substrate として側面にラメラが生長したものであることを暗示した。この構造は Pennings ら²⁾もすでに述べていることであるが、もしこの考えが正しければ配向結晶化において部分的ではあるが、fold 型結晶化の対立物である extended chain 型の結晶化がはじめて実現したことになる。このような構造が実存するならば、パルス伝播速度の測定から求めるヤング率、D.S.C. による融解曲線などに鋭敏に反映するものと考え、これらの物性を測定した。

2. 定常流動下でのポリエチレンの溶液からの結晶化

試料として用いたポリエチレンは Marlex 50 ($\bar{M}_n = 51,000$) で0.1%および1%キシレン溶液から結晶化温度86°Cで回転粘度計により shear rates 1570~9420 sec⁻¹を与えながら結晶化を行なつた。用いた回転粘度計はリオン S-200 S 型でセルは Fig. 1 に示すようなディメンジョンをもつ外筒と内筒からなり、内筒が回転するように設計したものを作成した。0.1%溶液からは繊維状の長い結晶が、1%溶液からはフィルム状結晶がそれぞれ内筒の2, 3か所から析出する。このフィルムは著しいフィブリゼーションを示し、0.1%のときの繊維の集合体に他ならない。粘度は結晶化が進み溶液相でのポリマー濃度が低くなるにつれて低下する。粘度では正確には結晶化速度を追えないが、shear rate 3140 sec⁻¹の例をみると同一濃度、温度での Marlex-50 の通常の等方性溶液からの結晶化に比して結晶化はかなり速いようである。0.1%で繊維状結晶が析出した残液からは無配向結晶化において一般にみられるような単結晶が生成する。これらのことから、せん断力は溶液中での個々の分子を変形させ、核の生成を促進させるが、溶液中に生成する

Fig. 2. Carbon replica of a fiber grown from a flowing 0.1% solution of polyethylene. The crystallization was carried out at 86°C under the shear rate of 3140 sec⁻¹.

Fig. 3. Carbon replica of a film grown from a flowing 1% solution of polyethylene. The crystallization was carried out at 86°C under shear rate of 3140 sec⁻¹.

結晶の形態には本質的には影響を及ぼさないことがわかる（結晶が小さくなつたり過冷却度の増加に伴う形態の変化^{6,7)}は考えられる）。

3. 析出した繊維およびフィルムの構造

析出する繊維およびフィルムをレプリカ法により電子顕微鏡観察した。使用した電子顕微鏡は日本電子-JEM 7型でレプリカは久保田の剥離法⁹⁾に溶解法を併用した。電子顕微鏡写真の代表例を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。両者共せん断歪の方向（繊維軸方向）（Fig. 2 では垂直，Fig. 3 では水平方向）に対して垂直にラメラが成長し，これが繊維軸方向に平行して積層したラメラがみられる。この構造は架橋ポリエチレンを延伸して定長固

Fig. 4. Carbon replica of a film grown from a flowing 1% solution of polyethylene. The crystallization was carried out at 86°C under shear rate of 6280 sec⁻¹.

Fig. 5. Carbon replica of a blown polyethylene film drawn 3 times at room temperature in the machine direction.

定で溶解し，等温結晶化した場合に見られる微細構造²⁾やポリエチレンのインフレーションフィルムにおける構造と同じで，ポリエチレンの分子配向下での結晶化の際に生ずる一般的な構造である。

1%溶液から更に高い shear rate で析出したフィルムの表面レプリカを Fig. 4 に示す。繊維方向に垂直に生成したラメラ間に繊維方向に平行なフィブリルが認められる。全く同じフィブリル構造がインフレーション法による，マシン方向にラメラの積層したいわゆる a 軸配向をもつフィルムのマシン方向への延伸の際に延伸方向に平行にみられる (Fig. 5)。1%，3140 sec⁻¹ で生成したフィルムを超音波処理しても同様に繊維方向に平行なフィブリルが生成する (Fig. 6)。これは Pennings らが溶液をかくはんして得たリボン状結晶に酷似している

Fig. 6. Electron micrograph of ribbon-like structures produced by ultrasonic cavitation between piles of lamellae in a film obtained from a 1% solution of polyethylene at 86°C under the shear rate of 3140 sec⁻¹.

Fig. 7. Carbon replica of the film having b-axis orientation drawn at room temperature. Perpendicularly to the direction of the thermal gradient (b-axis).

(文献4の Fig. 3)。

Keller⁵⁾はこのリボン状結晶をさらに詳しく観察し、それが団子の串ざし状の構造(後出 Fig 7 参照)からなることを見出し、Pennings⁴⁾のいうように分子鎖の伸びきった分子間結晶が芯になっており、まず始めにこのような結晶が生成した後にその側面に折りたたみ結晶がいわゆる epitaxial growth で析出したものと考えている。しかし、温度こう配下でラメラの成長方向をそろえて結晶化させたいいわゆる b 軸配向のフィルムを温度こう配(ラメラの b 軸)方向に垂直に延伸すると、Fig. 7 に示すように Keller がまさに観察した串ざし状の構造が見られる。以上のようにわれわれの観察した Fig 4 のフィブリル構造がインフレーションフィルムの延伸によって生ずる構造 (Fig. 5) と類似し、超音波処理によつて Pennings らの得たリボン状結晶と似た構造が得られ、さらに Keller の得た団子の串ざし構造も b 軸配向試料の延伸によつて得られるのであるから、Pennings ら、Keller らのいうように分子鎖ののびた型と fold 型の 2 つの型の結晶化が起こっているわけではなく、むしろ screw dislocation によつてラメラが集積するにすぎないのであるが、生成した繊維状結晶がせん断力によつて延伸されある程度 unfolding などにより破壊された結果、フィブリルあるいは団子の串ざし構造が生成したものである。

Fig. 8. DSC thermograms for the films obtained from a 1% solution of polyethylene at 86°C under the shear rates of 3140 sec⁻¹ and of 7850 sec⁻¹, respectively.

Fig. 9. Thermograms obtained from the measurement of specific heat for the film grown from a flowing 1% solution of polyethylene (shear rate; 6280 sec⁻¹) as compared with polyethylene single crystals formed at 85°C from a 0.1% solution.

Table 1. Thermal and Mechanical Properties of the Films from a Flowing 1% Polyethylene Solution as Compared with Single Crystals and a Commercial Blown Films of Polyethylene.

Shear rate sec ⁻¹	C_p cal·g ⁻¹ ·deg ⁻¹ at 25°C	T_m (°C)		ΔH_f cal·g ⁻¹	$E_{25^\circ\text{C}}$ 10 ⁹ dyne·cm ⁻²	tan δ at 25°C
		Specific Heat	DSC			
Single Crystals (85°C, 0.1%)	0.361	132.4	—	52.6	blown film 13.0	blown film 0.038
3140	—	—	126.9	—	6.80	—
6280	0.677	132.8	129.8	35.6	5.33	—
7850	—	—	124.6	—	—	—
9420	—	—	—	—	—	0.045

4. 析出した繊維およびフィルムの 二、三の物性

以上の点にかんがみ、もし析出した繊維およびフィルム中に分子鎖ののびた分子間結晶が存在するとしたら、それが大きく影響するような物性として D.S.C. および比熱による融解曲線およびパルス伝播速度の測定による動的ヤング率、力学的損失, tan δ などを選び測定した。

D.S.C. は Parkin Elmer 社製のものを用い、試料は約 10 mg を用い、比熱測定はアグネ技術センター社製を用い、試料約 0.6 g を要するので一試料についてのみ比較のため用いた。1% 溶液から析出したフィルムについての結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。もし分子鎖ののびた結晶が存在すれば、その融点は 141°C 位であり⁹⁾、より低温で融解するラメラ晶と二つのピークが存在することが予想されるが、Fig. 8, Fig. 9 にみるように比熱, D.S.C. いずれの場合も高温側のピークも肩も認められない*。Fig. 9 には濃度 0.1%, 85°C で結晶化した通常の単結晶の融解曲線を比較のため示したが、両者の間に本質的な差違はみとめられない。このフィルム状試料の X 線長周期は 130~150 Å で単結晶のそれは 133 Å であるから、ピーク温度はラメラ晶の集積として説明できる。しかし融解温度範囲は広く、ラメラの厚さはかなり不均一であろう。これらのサモグラムから 25°C

* 最近 Huseby ら¹⁰⁾ は Pennings ら²⁾ と同様に溶液を攪拌して得た試料について D.S.C. サモグラムを測定し 150°C にも及ぶ低い tail を見出し、これが extended crystals の super heating によるとしているが、彼らの加熱速度は 10°C/min. であり、われわれの 5°C/min の結果も彼らと似た曲線を得た場合でもその tail は 135°C 位で終っており、加熱速度の相異によるとすれば彼らの extended crystals の融点は 141°C よりかなり低いことになってしまう。

における比熱, 融解熱およびピーク温度 T_m を求め Table 1 に示す。単結晶と比較して比熱は大きく、融解熱もかなり不完全な結晶であることを示している。

動的弾性率 E の測定はパルス伝播速度法¹¹⁾によつた。伝播速度を v とすると $E = \rho v^2$ で表わされる。ここに ρ は密度で浮沈法により測定した。結果を Table 1 に含める。分子配向および分子鎖の連結が強く影響すると思われたが、 E は意外に小さく比較のため測定した普通の等方性フィルムより小であつた。興味のあるのは結晶化の際の shear rate が增大するとわずかではあるが弾性率が減少することで、これはせん断力により結晶の破壊が起こるとする前節の推論と一致する。

tan δ の測定は東洋測器製 Vibron II 型によつた。結果の一例を Fig. 10 に示し、25°C の値を Table 1 に含めた。これも溶液から析出したフィルムのほうが比較のため測定したインフレーションフィルム (a 軸配向) よりかなり大きい。これは主として前記弾性率の低下のためであろう。

5. 結 語

Table 1 に総括したように本実験範囲での分子配向下

Fig. 10. Mechanical tan δ of the film grown from a flowing 1% solution of polyethylene (shear rate; 9420 sec⁻¹) measured as a function of temperature as compared with a commercial blown polyethylene film.

で溶液から析出する繊維あるいはフィルムは意外に結晶性が悪く、しかも不均一であり（弾性率の測定の際マクロ的にもかなり不均一であることがわかった）、Pennings らや Keller のような extended crystal の部分は存在せず、ラメラの集積よりなるが、かなり低結晶度のものと考えられる。低結晶性は前記のように一部は生成後の unfolding などによる結晶の破壊によるであろうが、生成時にも tie molecule などの存在確率が高く意外に結晶度の低いものと思われる。低結晶性もまた分子配向下の結晶化の一つの特徴である¹²⁾。

本研究は繊維学会 1966 年春期研究発表会および 1967 年春期研究発表会において発表したものの一部をまとめたものである。

文 献

- 1) J.D. Junge, R.S. Stein; *J. Appl. Phys.*, **32**, 2357 (1961)
- 2) T. Kawai, M. Iguchi, H. Tonami; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **221**, 28 (1967)
- 3) T. Kawai, T. Matsumoto, M. Kato, H. Maeda; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, to be published.
- 4) A.J. Pennings, A.M. Kiel Geleen; *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **205**, 160 (1965)
- 5) A. Keller; IUPAC Symposium Tokyo-Kyoto, General Lecture, (1966)
- 6) A. Keller; *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **197**, 98 (1964)
- 7) P.H. Geil, D.H. Reneker; *J. Polymer Sci.*, **51**, 569 (1961)
- 8) K. Kubota; *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 403 (1965)
- 9) B. Wunderlich and T. Arakakawa; *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 3697 (1964)
- 10) T.W. Huseby, H.E. Bair; *J. Polymer Sci.*, **B 5**, 265 (1967)
- 11) 白樫 侃, 石川欣造, 栗山 将, 井塚淑夫, 材料 **14**, 352 (1965)
- 12) 河合 徹; 高分子, **15**, 898 (1966)